

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 août 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/059055 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C03C 25/40**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/04066

(22) Date de dépôt international :
19 décembre 2001 (19.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/00910 24 janvier 2001 (24.01.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A.** [FR/FR]; 130, avenue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **GONTHIER, Michel** [FR/FR]; 28, route du Sécheron, F-73000 Jacob-Bellecombette (FR).

(74) Mandataires : **CHOSSON, Patricia** etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(54) Title: SIZED GLASS YARNS, SIZING COMPOSITION AND COMPOSITES COMPRISING SAID YARNS

(54) Titre : FIS DE VERRE ENSIMES, COMPOSITION D'ENSIMAGE ET COMPOSITES COMPRENANT LESDITS FILS

(57) Abstract: The invention concerns glass yarns coated with an essentially aqueous sizing composition, which comprises the combination of: at least a bis-silane (A) of formula (I), wherein: R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ and R₆, identical or different, represent a C₁-C₆ alkyl radical, preferably C₁-C₃; Z represents a C₁-C₁₆ hydrocarbon chain capable of containing one or several N, O and/or S heteroatoms; and at least an unsaturated monosilane (B) selected among vinylsilanes and (meth)acylosilanes. The resulting glass yarns have improved cuttability which makes them appropriate for reinforcing polymers, in particular by simultaneous spray moulding.

(57) Abrégé : L'invention concerne des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage, essentiellement aqueuse, qui comprend l'association: -d'au moins un bis-silane (A) de formule (I), dans laquelle: R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃, Z représente une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₆ pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes N, O et/ou S; -et au moins un monosilane insaturé (B) choisi parmi les vinylsilanes et les (méth)acylosilanes. Les fils de verre obtenus présentent une aptitude à la coupe améliorée qui les rend aptes à être utilisés pour renforcer des polymères, notamment par moulage par projection simultanée.



WO 02/059055 A1

FILS DE VERRE ENSIMES, COMPOSITION D'ENSIMAGE ET COMPOSITES COMPRENANT LESDITS FILS

5 L'invention concerne des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage destinés à renforcer des matières organiques du type polymère, les compositions d'ensimage utilisées pour revêtir ces fils et les composites renfermant ces fils.

Les fils de verre utilisés pour le renforcement en général sont produits industriellement à partir de filets de verre fondu s'écoulant des multiples orifices
10 d'une filière. Ces filets sont étirés mécaniquement sous la forme de filaments continus, puis sont rassemblés en fils de base qui sont ensuite collectés, par exemple par bobinage sur un support en rotation. Avant leur rassemblement, les filaments sont revêtus d'une composition d'ensimage par passage sur un dispositif adapté tel que des rouleaux d'enduction.

15 La composition d'ensimage s'avère essentielle à plusieurs titres. Tout d'abord, elle intervient lors de la fabrication des fils en protégeant les filaments de verre de l'abrasion qui se produit lorsque ces derniers frottent à grande vitesse sur les organes servant à les guider et à les collecter. Ensuite, la composition d'ensimage permet de donner de la cohésion au fil en créant des liaisons entre les
20 filaments qui le constituent. Le fil étant ainsi rendu plus intègre, sa manipulation s'en trouve facilitée. Enfin, la composition d'ensimage favorise le mouillage et l'imprégnation des fils de verre par le polymère à renforcer, qui à ce stade a l'aspect d'une résine fluide. Les propriétés mécaniques du composite final sont de ce fait nettement améliorées.

25 Les matières à renforcer peuvent intégrer les fils de verre sous différentes formes : fils continus ou coupés, tissus, mats de fils continus ou coupés,

Les composites incorporant des fils de verre coupés peuvent être obtenus, entre autres, par la technique de "moulage au contact" qui consiste à enduire l'intérieur d'un moule ouvert, sans contre-moule, avec de la résine à renforcer et des
30 fils de verre de longueur variable. Dans le procédé particulier de "moulage par projection simultanée", la résine et les fils de verre coupés sont projetés ensemble sur les parois internes du moule au moyen d'un "pistolet" comprenant un coupeur apte à sectionner les fils extraits d'un ou plusieurs enroulements, en général sous

forme de stratifils, et un dispositif pour l'alimentation en résine, par exemple une pompe pneumatique. Ce procédé, simple et modulable à la fois au regard de la taille et de la forme, est particulièrement adapté à la fabrication de pièces à l'unité ou en petite série à base de polymère thermodurcissable de la famille des polyesters ou des époxydes.

La qualité des composites obtenus par ce procédé dépend largement des propriétés apportées par les fils de verre, et donc de l'ensimage qui les revêt. Notamment, on recherche des compositions d'ensimage qui peuvent être facilement mouillées ou imprégnées en surface par la résine, c'est-à-dire qui sont aptes à assurer un contact étroit entre les fils et la résine, de sorte que l'on puisse obtenir les propriétés mécaniques de renforcement attendues.

Il est également souhaité que ces compositions permettent une mise en œuvre rapide, en particulier que le mélange fils/résine qui est projeté sur le moule sous la forme de bandes chevauchantes puisse s'étaler uniformément, et que l'étape subséquente de roulage destinée à éliminer les bulles d'air et à assurer une meilleure répartition des fils dans la résine soit de courte durée.

Mais par ailleurs, il est nécessaire que la composition d'ensimage ait une certaine "incompatibilité" avec la résine c'est-à-dire ne soit pas trop soluble dans la résine, ceci afin d'éviter que le mélange fils/résine après projection sur une paroi verticale ne "s'effondre" par simple gravité.

Il est tout aussi nécessaire que les fils coupés conservent leur intégrité et ne s'ouvrent pas en libérant les filaments qui les constituent aussi bien pendant la projection qu'au cours du roulage/ébullage.

On voit donc que de telles compositions sont difficiles à mettre au point car les propriétés visées sont rarement compatibles les unes avec les autres, et qu'il est de ce fait nécessaire de réaliser des compromis.

Un des problèmes rencontrés lors de la mise en œuvre du procédé de moulage par projection simultanée réside dans la trop faible durée de vie des lames dont est équipé le pistolet de projection. Bien qu'étant en acier dur, les lames du coupeur ont tendance à s'user rapidement au contact du verre, ce qui provoque des "fausses coupes" et l'apparition de fils coupés de longueur supérieure à la longueur voulue. Selon le nombre de lames, leur degré d'usure et la position qu'elles occupent sur le coupeur, on peut obtenir un mélange de fils de longueur correspondant à un multiple entier de la longueur attendue. Il résulte des fausses coupes une irrégularité

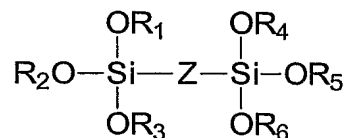
du tapis de fibre projetée qui nuit à la qualité de la pièce moulée et oblige à interrompre la fabrication pour effectuer le changement des lames usagées d'où une baisse de la productivité.

Des fils de verre adaptés à la production de pièces par moulage par projection simultanée sont notamment décrits dans FR-A-2 755 127. Ces fils sont revêtus d'une composition qui comprend, outre les agents collants aptes à assurer la fonction d'ensimage, l'association d'un aminosilane et d'un silane insaturé. Bien que présentée comme améliorant l'aptitude du fil à être coupé, l'association des deux silanes précités ne permet pas d'atteindre l'objectif visé, à savoir que la longévité des lames est insuffisante pour répondre aux standards de productivité actuels qui requièrent de pouvoir opérer de manière continue pendant environ une dizaine d'heures.

L'invention a pour but de mettre au point des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage qui soit particulièrement adaptée au procédé de moulage par projection simultanée, et qui permette d'augmenter la durée de vie des lames du coupeur sans toutefois modifier les conditions de mise en œuvre, et sans affecter les autres propriétés des fils, notamment leur aptitude à être imprégnés par la résine. Comme cela a été indiqué précédemment, il est en effet essentiel que les fils puissent être imprégnés rapidement par la résine car il n'y a pas ici de mélange préalable des fils et de la résine avant l'étape de projection.

La présente invention a donc pour objet des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage, essentiellement aqueuse, qui est caractérisée en ce qu'elle comprend l'association

- d'au moins un bis-silane (A) de formule



dans laquelle :

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁- C₆, de préférence en C₁- C₃

Z représente une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₆ pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes N, O et/ou S

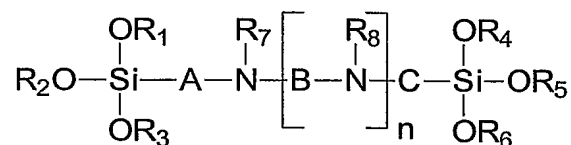
- et d'au moins un monosilane insaturé (B) choisi parmi les vinylsilanes et les (méth)acrylosilanes.

Dans la présente invention, par "fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage" on entend des fils de verre "qui ont été revêtus d'une composition d'ensimage qui comprend ...", c'est-à-dire non seulement les fils de verre revêtus de la composition en question tels qu'obtenus à la sortie immédiate de l'(des) organe(s) d'ensimage, mais aussi ces mêmes fils après qu'ils ont subi un ou plusieurs autres traitements, par exemple une (des) étape(s) de séchage, en vue d'éliminer le solvant de la composition, et/ou de polymérisation/réticulation de certains constituants de ladite composition.

Toujours dans le contexte de l'invention, par "fils" il faut entendre les fils de base issus du rassemblement sous la filière d'une multitude de filaments, et les produits dérivés de ces fils, notamment les assemblages de ces fils de base en stratifils. De tels assemblages peuvent être obtenus en dévidant simultanément plusieurs enroulements de fils de base, puis en les rassemblant en mèches qui sont bobinées sur un support en rotation. Ce peut être également des stratifils "directs" de titre (ou masse linéique) équivalent à celui des stratifils assemblés, obtenus par le rassemblement de filaments, directement sous la filière, et l'enroulement sur un support en rotation.

Encore selon l'invention, par "composition d'ensimage essentiellement aqueuse", on entend une composition qui contient au moins 90 % en poids d'eau, de préférence au moins 93 %, et mieux encore au moins 94 %, au moins un agent collant et au moins un lubrifiant.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les fils de verres sont revêtus d'une composition d'ensimage dont le bis-silane (A) répond à la formule



dans laquelle

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆ ont la signification donnée ci-avant,

A, B et C, identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₆, la somme des atomes de carbone de A, B et C étant inférieure ou égale à 16

n est égal à 0, 1, 2 ou 3

5 R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent H ou un radical méthyle ou éthyle.

De préférence, la composition d'ensimage comprend le bis-silane (A) de formule précitée dans laquelle

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆, identiques, représentent un radical méthyle ou éthyle

10 A et C, identiques ou différents, représentent un radical méthylène, éthylène ou propylène

B représente un radical éthylène

n est égal à 0 ou 1

R₇ et R₈ représentent un atome d'hydrogène.

15 De manière particulièrement préférée, le bis-silane (A) répond à la formule précédente dans laquelle

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆, identiques, représentent un radical méthyle

A et C représentent un radical propylène

n est égal à 0

20 R₇ et R₈ représentent un atome d'hydrogène.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les fils de verre sont revêtus d'une composition d'ensimage dont le monosilane insaturé (B) est choisi parmi les (méth)acrylosilanes.

L'association du bis-silane (A) et du monosilane insaturé (B) s'avère
25 avantageuse pour former des fils de verre présentant une aptitude améliorée à la coupe. Il a été constaté que le bis-silane (A) est un agent de fragilisation du verre très performant : une solution aqueuse très diluée de ce bis-silane, de l'ordre de 0,01 % en poids, suffit à obtenir l'effet recherché. Il semble que l'effet de fragilisation soit
lié à la forte affinité du bis-silane pour le verre : on explique cela par la formation de
30 liaisons relativement fortes entre les atomes de silicium portés par le bis-silane et l'oxygène des groupes hydroxyles libres du verre, lesquelles liaisons induisent une fragilisation du verre en surface. En introduisant dans la composition le monosilane (B) qui agit comme un agent "protecteur" s'opposant à l'action de coupure du bis-silane (A), il est possible d'ajuster l'aptitude du fil à être coupé. De manière générale,

on obtient des résultats tout à fait satisfaisants avec un rapport pondéral bis-silane (A)/monosilane (B) compris entre 0,1 et 6, de préférence 0,3 et 3, et mieux encore 0,6 et 2.

A titre d'exemples de monosilanes (B) préférés, on peut citer

- 5 - pour les vinylsilanes : les vinyltrialkoxysilanes, en particulier le vinyltriéthoxysilane et le vinyltri(méthoxyéthoxy)silane,
- pour les (méth)acrylosilanes : les [(méth)acryloxyalkyl]trialkoxysilanes, en particulier le (méthacryloxypropyl)triéthoxysilane, et les (méth)acrylamidealkyltrialkoxysilanes, en particulier le méthacryl-
10 amidepropyltrialkoxysilane. Les (méth)acrylamidealkyltrialkoxysilanes sont particulièrement préférés.

Les fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage associant l'amino-bis(propyl-triméthoxysilane) et le méthacrylamidepropyltrialkoxysilane se sont avérés particulièrement intéressants pour l'application visée de moulage par projection
15 simultanée.

Conformément à la définition donnée précédemment, la composition d'ensimage revêtant les fils de verre comprend au moins un agent collant. Cet agent collant est généralement choisi parmi les homopolymères ou les copolymères à base d'acétate de vinyle, les polyuréthanes, les époxy et les polyesters.

20 A titre d'exemple d'homopolymères d'acétate de vinyle, on peut citer les poly(acétate de vinyle) ayant une faible masse moléculaire, c'est-à-dire inférieure ou égale à 60000, de préférence comprise entre 40000 et 60000, et mieux encore de l'ordre de 50000.

A titre d'exemple de copolymères à base d'acétate de vinyle, on peut citer les
25 copolymères d'acétate de vinyle et d'au moins un autre monomère susceptible de copolymériser avec ce dernier, tels qu'un monomère insaturé, en particulier l'éthylène et le N-méthylolacrylamide, ou un monomère renfermant une fonction époxyde.

A titre d'exemple de polyuréthanes, on peut citer les composés obtenus par réaction d'au moins un polyisocyanate et d'au moins un polyol. On préfère les
30 polyuréthanes issus de polyols à chaîne aliphatique et/ou cycloaliphatique.

A titre d'exemple d'époxy, on peut citer les composés présentant un indice d'époxyde inférieur à 450, de préférence supérieur à 180, notamment résultant de la réaction de bisphénol A et d'épichlorhydrine, sous forme d'émulsion aqueuse, ou modifiés pour les rendre solubles dans l'eau.

A titre d'exemple de polyesters, on peut citer les polyesters saturés ou faiblement insaturés. Ces polyesters sont généralement utilisés sous la forme d'une émulsion aqueuse.

De manière avantageuse, la composition comprend l'association d'au moins
5 deux agents collants dont l'un au moins est un poly(acétate de vinyle) ou un polyuréthane. De préférence, on choisit d'associer un poly(acétate de vinyle) ou un polyuréthane et un copolymère à base d'acétate de vinyle, ou un poly(acétate de vinyle) et un polyuréthane. De manière particulièrement préférée, on associe un
10 poly(acétate de vinyle) et un copolymère acétate de vinyle-N-méthylolacrylamide, un polyuréthane et un copolymère acétate de vinyle-époxyde ou éthylène-acétate de vinyle (EVA), et un polyuréthane et un poly(acétate de vinyle).

On peut en outre introduire dans la composition d'ensimage un agent plastifiant qui a pour fonction d'assouplir les chaînes polymériques constituant l'(les)agent(s) collant(s), notamment lorsqu'il s'agit d'homopolymères ou du
15 copolymère acétate de vinyle-N-méthylolacrylamide. L'agent plastifiant permet d'abaisser la température de transition vitreuse (Tg) des agents collants ce qui améliore la "conformabilité" du mélange de fils coupés et de résine, c'est-à-dire la faculté à épouser la forme du moule, et de ce fait s'avère particulièrement intéressant lorsque la forme est complexe. En général, on choisit l'agent plastifiant parmi les
20 dérivés du glycol tels que les dibenzoates d'alkylèneglycol, et de préférence les dibenzoates d'éthylène et/ou de propylène glycol.

La quantité d'agent plastifiant dans la composition d'ensimage dépend bien évidemment du degré de souplesse que l'on souhaite conférer au fil, étant entendu que le fil doit cependant être suffisamment rigide pour lui permettre de se répartir
25 correctement au sein de la résine. Lorsqu'on utilise un ou plusieurs homopolymères d'acétate de vinyle, associé ou non au copolymère acétate de vinyle-N-méthylolacrylamide, cette quantité est telle que rapport pondéral de l'agent plastifiant à la somme des homopolymères et du copolymère acétate de vinyle vinyle-N-méthylolacrylamide est compris entre 0,05 et 0,2 de préférence 0,10 et 0,15 exprimé
30 en matières sèches.

La composition peut également comprendre au moins un agent lubrifiant et/ou antistatique dont le rôle consiste notamment à protéger les fils de l'abrasion mécanique lors de leur fabrication. En général, cet agent est choisi parmi les composés cationiques du type polyalkylèneimide, et les composés non ioniques du

type esters d'acides gras et de poly(alkylèneglycols) poly(oxyalkylène) tel que le monolaurate de polyéthylèneglycol ou du type amides gras et de poly(oxyalkylène) tel que les amides de suif hydrogéné et de polyoxyéthylène.

Les fils de verre revêtus de la composition d'ensimage conformes à l'invention présentent une perte au feu inférieure à 1,5 %, de préférence comprise entre 0,9 et 1,3 %.

Le plus souvent, les fils de verre conformes à l'invention se présentent sous la forme d'enroulements de fils de base que l'on soumet à un traitement thermique. Ce traitement est destiné essentiellement à éliminer l'eau apportée par la composition d'ensimage, et, le cas échéant d'accélérer la réticulation des agents collants. Les conditions du traitement des enroulements peuvent varier selon la masse de l'enroulement. En général, le séchage est réalisé à une température de l'ordre de 110 à 140°C pendant plusieurs heures, de préférence 12 à 18 heures.

Comme cela a déjà été dit, les fils de base ainsi obtenus sont généralement extraits de l'enroulement et réunis avec plusieurs autres fils de base en une mèche qui est ensuite enroulée sur un support rotatif pour former un stratifil. De manière inattendue, il a été constaté que l'application d'une composition renfermant un agent antistatique cationique du type sel d'ammonium quaternaire sur les fils permet de renforcer l'aptitude des fils à être coupés. Ainsi, en déposant la composition précitée sur les fils de base, après extraction de l'enroulement et rassemblement pour former la mèche, on améliore notablement la durée de vie des lames. De préférence, on revêt les fils d'une composition aqueuse contenant 20 à 35 %, et de préférence de l'ordre de 25 % en poids de chlorure de cocotriméthylammonium.

Les fils revêtus de la composition d'ensimage selon l'invention, le cas échéant de la composition décrite au paragraphe précédent, peuvent être constitués de verre de toute nature pour autant qu'il soit apte au fibrage, par exemple en verre E, C, AR, et préférentiellement en verre E.

Ces mêmes fils sont constitués de filaments dont le diamètre peut varier dans une large mesure, par exemple de 9 à 24 µm, et de préférence 10 à 15 µm, et mieux encore 11 à 13 µm.

De manière avantageuse, les fils ont un titre compris entre 40 et 70 tex, et mieux encore de l'ordre de 57 tex. De ce fait, même lorsqu'on utilise des filaments de diamètre relativement élevé, le fil conserve une rigidité acceptable et reste apte à épouser parfaitement la forme du moule. En outre, les fils de verre coupés se

répartissent de façon régulière et homogène au sein de la résine lors de la projection simultanée ce qui permet d'avoir un excellent renforcement.

Un autre objet de l'invention concerne la composition d'ensimage apte à revêtir lesdits fils de verre, laquelle composition est caractérisée en ce qu'elle

5 comprend :

- au moins un bis-silane (A) répondant à la formule citée ci-avant
- au moins un monosilane (B)
- au moins un agent collant
- au moins un agent lubrifiant
- 10 - et de l'eau.

De préférence, la composition d'ensimage comprend :

- 0,05 à 0,4 % en poids de bis-silane (A)
- 0,05 à 0,4 % en poids de monosilane (B)
- 3,9 à 6,8 % en poids d'agent collant
- 15 - 0,01 à 0,4 % en poids d'agent lubrifiant,
- et au moins 90 % d'eau.

De préférence, la composition d'ensimage comprend au moins 93 % en poids d'eau et mieux encore au moins 94 %.

Il est possible d'introduire d'autres silanes dans la composition d'ensimage.

20 Dans ce cas, la teneur totale en silanes n'excède pas 1 % en poids de la composition, de préférence 0,8 %.

L'extrait sec de la composition d'ensimage est généralement compris entre 2 et 10 % , de préférence 4 et 8 %, et avantageusement de l'ordre de 6 %.

Un objet de l'invention concerne encore les composites comprenant les fils
25 de verre revêtus de la composition d'ensimage. De tels composites comprennent au moins une matière polymère thermodurcissable, de préférence un polyester et/ou un époxy, et des fils de verre dont tout ou partie est constituée de fils de verre conformes à l'invention. Le taux de verre au sein du composite est généralement compris entre 20 et 40 % en poids, et de préférence entre 25 et 35 %. En plus de
30 leur aptitude à la coupe améliorée, les fils de verre selon l'invention sont remarquables en ce qu'ils permettent à la matière qu'ils renforcent d'avoir un meilleur comportement au vieillissement. Ceci se traduit notamment par une résistance plus importante à la contrainte en flexion et au cisaillement comme indiqué par la suite

dans les exemples de réalisation qui suivent, lesquels sont destinés à illustrer l'invention, sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1 (COMPARATIF)

5	On prépare une composition d'ensimage comprenant (en % en poids) :	
-	diaminosilane ⁽¹⁾	0,30
-	vinyltriéthoxysilane ⁽²⁾	0,30
-	agent collant : poly(acétate de vinyle) ⁽³⁾ (PM 50 000)	7,75
-	agent collant : copolymère d'acétate de vinyle et de	
10	N-méthylolacrylamide ⁽⁴⁾	3,00
-	plastifiant : mélange de dibenzoate de diéthylène glycol	
	et de dibenzoate de propylène glycol ⁽⁵⁾ (rapport pondéral 50:50)	0,70
-	lubrifiant non ionique : monolaurate de polyéthylène glycol 400 ⁽⁶⁾	0,30
-	lubrifiant : polyéthylène imide à fonctions amide libres ⁽⁷⁾	0,05
15	- Eau qsp	100
-	Acide formique qsp pour obtenir un pH égal à 4.	

La préparation de 3600 litres de la composition d'ensimage est réalisée de la manière suivante :

Dans un premier récipient contenant une solution constituée de 1800 l d'eau et 1,5 kg d'acide formique (80 % en volume), on introduit l'aminosilane, puis 20 minutes plus tard le vinyltriéthoxysilane. Le cas échéant, le pH de la solution est ajusté à environ 4,5 par ajout d'acide formique.

Dans un deuxième récipient, on introduit successivement les deux agents collants et on dilue à environ 400 litres avec de l'eau, sous agitation, et on ajoute le plastifiant et le lubrifiant non ionique ⁽⁶⁾. On laisse le mélange sous agitation pendant au moins 15 minutes et on dilue avec de l'eau jusqu'à 1000 litres.

Grâce à l'association du plastifiant et du lubrifiant non ionique, cette étape dite "de plastification" est courte.

Dans un troisième récipient, on introduit le lubrifiant ⁽⁷⁾ que l'on dilue à 10-20 fois son poids avec de l'eau.

Dans le premier récipient, on introduit le mélange plastifié du deuxième récipient et le lubrifiant du troisième récipient et on complète avec de l'eau jusqu'à l'obtention d'un volume de 3600 l. Si nécessaire, le pH de la composition d'ensimage

ainsi obtenue est ajusté à environ 4 par ajout d'acide formique. L'extrait sec de cette composition est égal à 7 %.

La composition d'ensimage ainsi obtenue est utilisée pour revêtir, de manière connue, des filaments de verre E d'environ 12 µm de diamètre étirés à partir de filets de verre fondu s'écoulant des 2400 orifices d'une filière, les filaments étant ensuite rassemblés sous forme d'enroulement de fils de base de titre égal à 57 tex.

L'enroulement est ensuite séché à 130°C pendant 12 heures

Les fils de base sont extraits de l'enroulement et sont rassemblés en stratifils constitués de 42 fils de base, constituant un premier lot. Un deuxième lot de stratifils est obtenu par extraction des fils de base à partir de l'enroulement et application, sur la mèche assemblée, d'une solution aqueuse antistatique à 25 % en poids de chlorure de cocotriméthylammonium⁽⁸⁾ (pH ajusté à 4 par ajout d'acide formique ; taux déposé en sec : 0,06 %).

Le fil déroulé à partir du stratifil est inséré dans un dispositif de coupe comprenant deux lames, une lame en acier dur et une lame en acier "tendre" à usure rapide (traitement thermique à 550°C), ainsi que des capteurs de force et de température. La coupe, effectuée à 20°C sous 40 % d'humidité relative, est réglée pour former des fils coupés de 25 mm de longueur. L'aptitude à la coupe est mesurée par la masse des fils de verre pouvant être coupés jusqu'à l'apparition de fil de longueur double (2×25 mm). A la masse de fils coupés obtenue avec les fils ayant subi l'étape supplémentaire de traitement antistatique, on attribue la valeur 1 qui sert ici de valeur de référence pour mesurer l'aptitude à la coupe. Avec les fils de verre non traités, l'aptitude à la coupe est égale à 0.7.

EXEMPLE 2

On procède dans les conditions de l'exemple 1 modifié en ce que les silanes entrant dans la composition d'ensimage sont constitués de (en % en poids) :

- bis-silane : amino-bis(propyl-triméthoxysilane)⁽⁹⁾ 0,20
- monosilane insaturé : mélange de méthacryl-amide-propyl-triméthoxysilane et de méthacryl-amide-propyl-triéthoxysilane ⁽¹⁰⁾ 0,25

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils revêtus et non revêtus de l'agent antistatique est égale à 4,5 et 1,5, respectivement.

EXEMPLE 3

On procède dans les conditions de l'exemple 2 modifié en ce que la teneur en silanes ⁽⁹⁾ et ⁽¹⁰⁾ est égale à 0,16 et 0,20 % en poids, respectivement.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils revêtus de l'agent antistatique est égale à 4,5.

EXEMPLE 4

On procède dans les conditions de l'exemple 2 modifié en ce que la teneur
5 en silanes ⁽⁹⁾ et ⁽¹⁰⁾ est égale à 0,10 et 0,125 % en poids, respectivement.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils revêtus de l'agent antistatique est égale à 1,8.

EXEMPLE 5

On procède dans les conditions de l'exemple 2 modifié en ce que la teneur
10 en silanes ⁽⁹⁾ et ⁽¹⁰⁾ est égale à 0,15 et 0,25 % en poids, respectivement.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils revêtus et non revêtus de l'agent antistatique est égale à 1,3 et 0,6, respectivement.

EXEMPLE 6

On prépare une composition d'ensimage comprenant (en % en poids) :

- | | | |
|----|---|------|
| 15 | - bis-silane : amino-bis(propyl-triméthoxysilane) ⁽⁹⁾ | 0,20 |
| | - monosilane insaturé : mélange de méthacryl-amide-propyl-triméthoxysilane et de méthacryl-amide-propyl-triéthoxysilane ⁽¹⁰⁾ | 0,20 |
| | - agent collant : polyuréthane aliphatique/cycloaliphatique ⁽¹¹⁾ | 4,10 |
| | - agent collant : copolymère acétate de vinyle-époxyde ⁽¹²⁾ | 7,70 |
| 20 | - lubrifiant : amide de suif hydrogéné polyoxyéthyléné ⁽¹³⁾ | 0,14 |
| | - lubrifiant : polyéthylène imide à fonctions amide libres ⁽⁷⁾ | 0,02 |
| | - LiCl | 0,10 |
| | - Eau qsp | 100 |
| | - Acide formique qsp pour obtenir un pH égal à 5. | |

25 L'extrait sec de la composition d'ensimage obtenue est égal à 5,85 %.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils non revêtus de l'agent antistatique est égale à 2,2.

EXEMPLE 7

On procède dans les conditions de l'exemple 6 modifié en ce que la teneur
30 en silane ⁽¹⁰⁾ est égale à 0,10 % en poids.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils non revêtus de l'agent antistatique est égale à 6,0.

EXEMPLE 8

On procède dans les conditions de l'exemple 6 modifié en ce que la teneur de chacun des silanes ⁽⁹⁾ et ⁽¹⁰⁾ est égale à 0,17 % en poids.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils non revêtus de l'agent antistatique
5 est égale à 2,5.

EXEMPLE 9

On procède dans les conditions de l'exemple 6 modifié en ce que la teneur de chacun des silanes ⁽⁹⁾ et ⁽¹⁰⁾ est égale à 0,23 % en poids.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils non revêtus de l'agent antistatique
10 est égale à 2,2.

EXEMPLE 10

On procède dans les conditions de l'exemple 6 modifié en ce que la teneur en silanes ⁽⁹⁾ et ⁽¹⁰⁾ est égale à 0,17 et 0,23 % en poids, respectivement.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils non revêtus de l'agent antistatique
15 est égale à 1,3.

EXEMPLE 11

On procède dans les conditions de l'exemple 6 modifié en ce que la teneur en silanes ⁽⁹⁾ et ⁽¹⁰⁾ est égale à 0,23 et 0,17 % en poids, respectivement.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils non revêtus de l'agent antistatique
20 est égale à 5,2.

EXEMPLE 12

On procède dans les conditions de l'exemple 11 modifié en ce que l'on remplace l'agent collant ⁽¹²⁾ par 6,5 % en poids de copolymère éthylène-acétate de vinyle⁽¹⁴⁾.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils revêtus et non revêtus de l'agent antistatique est égale à 8,1 et 2,7, respectivement.

EXEMPLE 13

On procède dans les conditions de l'exemple 11 modifié en ce que l'on remplace l'agent collant ⁽¹²⁾ par 8,7 % en poids de poly(acétate de vinyle)⁽¹⁵⁾.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils non revêtus de l'agent antistatique
30 est égale à 5,0.

EXEMPLE 14

On procède dans les conditions de l'exemple 13 modifié en ce que la teneur en agent collant ⁽¹¹⁾ est égale à 2,55 % en poids.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils revêtus et non revêtus de l'agent antistatique est égale à 3,5 et 2,3, respectivement.

EXEMPLE 15

On procède dans les conditions de l'exemple 13 modifié en ce que la teneur
5 en agent collant ⁽¹⁵⁾ est égale à 6,8 % en poids.

La mesure de l'aptitude à la coupe des fils non revêtus de l'agent antistatique est égale à 4,1.

EXEMPLES 16 A 18

On évalue les propriétés du fil de verre revêtu de la composition d'ensimage
10 dans les conditions suivantes :

- projection à sec

On introduit le fil de verre extrait du stratifil dans un pistolet (Vénus de MATRASUR) qui permet de le couper et de le projeter à l'horizontale, sans ajout de
résine. On apprécie ainsi la qualité du dévidage du fil et les propriétés des fils coupés
15 : rigidité, défibrage et "montée en paquets".

- projection simultanée

On procède dans les conditions du test à sec du paragraphe précédent, cette fois en présence de résine polyester insaturée orthophtalique (Norsodyne S 2010 V commercialisée par CRAY VALLEY) de viscosité égale à 5,6 Poises à 18°C, de
20 réactivité moyenne et non thixotropée. La résine et les fils coupés sont projetés simultanément sur les parois d'un moule en forme d'escalier qui comporte une paroi verticale de 1 m de haut, puis une marche de 0,2 m de profondeur et de 0,2 m de hauteur et enfin une paroi horizontale de 1 m de long. On évalue l'aspect du tapis, la vitesse de mouillage, l'imprégnation finale ("à cœur") et la tenue en paroi verticale.
25 La teneur en verre dans le composite final est de l'ordre de 30 %.

- propriétés mécaniques des composites

On utilise le fil de verre pour former une plaque à fils parallèles selon la norme ISO 9291. Dans cette plaque, on découpe des éprouvettes sur lesquelles on mesure les contraintes à la rupture en flexion et en cisaillement dans les conditions
30 des normes ISO 14125 et 14130, respectivement.

Les résultats correspondant aux fils de verre des exemples 1, 2 et 4 ayant subi l'étape de traitement par l'agent antistatique sont rassemblés dans le tableau 1 (exemples 16, 17 et 18 respectivement).

Dans ce tableau, les évaluations relatives à la projection à sec et à la projection simultanée sont définies selon l'échelle de valeurs suivantes : 1 = très mauvais, 2 = mauvais, 3 = assez bien, 4 = bien et 5 = très bien.

5

Tableau 1

	Ex. 16 (comparatif)	Ex. 17	Ex. 18
Projection à sec			
Rigidité	4	4	3,5
Défibrage	3,5	4	4
"montée en paquets"	4,5	5	5
Projection simultanée			
aspect du tapis	4	3,5	3,5
vitesse de mouillage	3	2,5	3
imprégnation finale	4	4,5	5
tenue en paroi verticale	4	5	4,5
Plaque à fils parallèles			
- contrainte à la rupture en flexion (MPa)			
initial	2426	2588	2602
après 24 heures	1436	2201	2003
perte (%)	41	15	23
- contrainte à la rupture en cisaillement (MPa)			
initial	51	73	69
après 24 heures	31	55	43
perte (%)	40	25	38

10 A la lecture du tableau 1, on constate que les fils de verre des exemples 17 et 18 conformes à l'invention ont un comportement en projection, notamment à sec, similaire à celui des fils de l'art antérieur illustré par l'exemple 16. S'agissant plus particulièrement de la projection simultanée, on note qu'avec les fils selon l'invention on obtient même une amélioration de l'imprégnation finale et de la tenue en paroi verticale. Bien que présentant un niveau de performance plus faible, l'aspect du tapis

et à la vitesse de mouillage restent dans des limites tout à fait satisfaisantes pour l'application visée.

Il convient de noter de surcroît que, de manière tout à fait inattendue, les composites incorporant les fils de verre selon l'invention présentent une résistance
5 au vieillissement nettement améliorée. En effet, les mesures de contraintes en rupture en flexion et en cisaillement se traduisent par une perte (en %) inférieure à celle des composites de l'exemple comparatif, en particulier avec le composite utilisant les fils de l'exemple 17.

Les fils de verre revêtus de la composition d'ensimage qui associe le bis-
10 silane (A) et le monosilane insaturé (B) sont donc remarquables en ce qu'ils possèdent une meilleure aptitude à la coupe, permettent une conservation des propriétés mécaniques de renforcement et un meilleur comportement dans les conditions de vieillissement, dans des conditions de mise en œuvre conventionnelles.

15

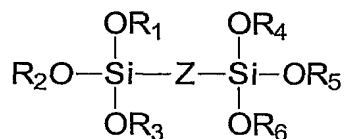
-
- | | | |
|----|------|--|
| | (1) | commercialisé sous la référence «Silquest® A-1126» par la société WITCO |
| | (2) | commercialisé sous la référence «Silquest® A-151» par la société WITCO |
| 20 | (3) | commercialisé sous la référence «Vinamul®8852» par la société VINAMUL |
| | (4) | commercialisé sous la référence «Vinamul®8828» par la société VINAMUL |
| | (5) | commercialisé sous la référence «K-Flex® 500» par la société AKZO CHEMICAL |
| | (6) | commercialisé sous la référence «Nopalcol® 4L» par la société HENKEL CORPORATION |
| | (7) | commercialisé sous la référence «Emery® 6717» par la société HENKEL CORPORATION |
| 25 | (8) | commercialisé sous la référence «Arquad® C35 par la société AKZO NOBEL CHEMICALS |
| | (9) | commercialisé sous la référence «Silquest® A-1170» par la société WITCO CORPORATION |
| | (10) | commercialisé sous la référence «Silquest® Y-5997» par la société CK WITCO CORPORATION |
| | (11) | commercialisé sous la référence «Neoxil® 9851» par la société DSM ITALIA |
| | (12) | commercialisé sous la référence «Fulutex® 8022» par la société H. B. FULLER FRANCE |
| 30 | (13) | commercialisé sous la référence «Ethomid® HT23» par la société AKZO CHEMICAL |
| | (14) | commercialisé sous la référence «Vinamul® 1367» par la société VINAMUL |
| | (15) | commercialisé sous la référence «Mowilith® D43» par la société HOECHST |

REVENDICATIONS

1. Fil de verre revêtu d'une composition d'ensimage, caractérisé en ce que

5 ladite composition comprend l'association

- d'au moins un bis-silane (A) de formule



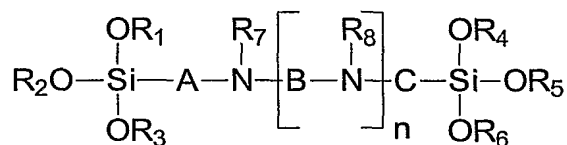
dans laquelle :

10 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1 - C_6 , de préférence en C_1 - C_3

Z représente une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{16} contenant un ou plusieurs hétéroatomes N, O et/ou S, et Z ne contenant pas exclusivement O,

- et d'au moins un monosilane insaturé (B) choisi parmi les vinylsilanes et les (méth)acrylosilanes.

15 2. Fils de verre selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bis-silane (A) répond à la formule



dans laquelle

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 ont la signification donnée ci-avant,

20 A, B et C, identiques ou différents, représentent une chaîne hydrocarbonée en C_1 - C_{16} , la somme des atomes de carbone de A, B et C étant inférieure ou égale à 16

n est égal à 0, 1, 2 ou 3

R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent H ou un radical méthyle ou éthyle.

25 3. Fil de verre selon la revendication 2, caractérisé en ce que le bis-silane (A) répond à la formule précitée dans laquelle

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 , identiques, représentent un radical méthyle ou éthyle

A et C, identiques ou différents, représentent un radical méthylène, éthylène ou propylène

B représente un radical éthylène

n est égal à 0 ou 1

5 R_7 et R_8 représentent un atome d'hydrogène.

4. Fil de verre selon la revendication 3, caractérisé en ce que le bis-silane (A) répond à la formule précitée dans laquelle

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 , identiques, représentent un radical méthyle

A et C représentent un radical propylène

10 n est égal à 0

R_7 et R_8 représentent un atome d'hydrogène.

5. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le monosilane (B) est choisi parmi les (méth)acrylosilanes.

6. Fil de verre selon la revendication 5, caractérisé en ce que le monosilane
15 (B) est choisi parmi les [(méth)acryloxyalkyl]trialkoxysilanes et les (méth)acrylamidealkyltrialkoxysilanes.

7. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le rapport pondéral bis-silane (A)/monosilane (B) est compris entre 0,1 et 6, de préférence 0,3 et 3.

20 **8.** Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la composition d'ensimage comprend en outre au moins un agent de collage.

9. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un agent lubrifiant.

10. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il
25 est constitué de filaments ayant un diamètre variant de 9 à 24 μm .

11. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il présente un titre compris entre 40 et 70 tex.

12. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il
30 présente une perte au feu inférieure à 1,5 %, de préférence comprise entre 0,9 et 1,3 %.

13. Composition d'ensimage destinée à revêtir les fils de verre selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins un bis-silane (A) répondant à la formule citée ci-avant
- au moins un monosilane (B)

- au moins un agent collant
- au moins un agent lubrifiant
- et de l'eau.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle

5 comprend :

- 0,05 à 0,4 % en poids de bis-silane (A)
- 0,05 à 0,4 % en poids de monosilane (B)
- 3,9 à 6,8 % en poids d'agent collant
- 0,01 à 0,4 % en poids d'agent lubrifiant,
- 10 - et au moins 90 % d'eau.

15. Composition selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisée en ce qu'elle présente un extrait sec compris entre 2 et 10 % en poids, de préférence 4 et 8 %.

16. Composite comprenant au moins une matière polymère
15 thermodurcissable et des fils de verre de renforcement, caractérisé en ce que tout ou partie des fils est constitué par des fils selon l'une des revendications 1 à 12.

17. Composite selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il renferme 20 à 40 % en poids de verre.

18. Composite selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce
20 que la matière polymère est un polyester et/ou un époxy.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/04066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C25/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 689 085 A (PLUEDDEMANN EDWIN P) 25 August 1987 (1987-08-25) abstract column 2, line 9 - line 34 column 3, line 45 - line 52 column 5, line 11 - line 33 examples 2,3,6,7 ---	1,7-9, 13,16,17
A	WO 94 11318 A (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP) 26 May 1994 (1994-05-26) abstract page 2, line 20 -page 3, line 11 page 3, line 31 - line 37 page 4, line 8 - line 11 page 6 -page 7, line 23 --- -/--	1-18



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 February 2002

Date of mailing of the international search report

06/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grenette, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/04066

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 16 94 008 A (AKAD WISSENSCHAFTEN DDR) 11 March 1971 (1971-03-11) example 1 table I -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/04066

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4689085	A	25-08-1987	CA 1288544 A1 EP 0255227 A2 JP 1006036 A US RE34675 E	03-09-1991 03-02-1988 10-01-1989 26-07-1994
WO 9411318	A	26-05-1994	CN 1088231 A EP 0620805 A1 JP 7503229 T WO 9411318 A1	22-06-1994 26-10-1994 06-04-1995 26-05-1994
DE 1694008	A	11-03-1971	DE 1694008 A1	11-03-1971

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

e Internationale No
PCT/FR 01/04066

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C25/40

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 689 085 A (PLUEDDEMANN EDWIN P) 25 août 1987 (1987-08-25) abrégé colonne 2, ligne 9 - ligne 34 colonne 3, ligne 45 - ligne 52 colonne 5, ligne 11 - ligne 33 exemples 2,3,6,7 ---	1,7-9, 13,16,17
A	WO 94 11318 A (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP) 26 mai 1994 (1994-05-26) abrégé page 2, ligne 20 -page 3, ligne 11 page 3, ligne 31 - ligne 37 page 4, ligne 8 - ligne 11 page 6 -page 7, ligne 23 --- -/--	1-18

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- * & * document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 février 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/03/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Grenette, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No
PCT/FR 01/04066

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DE 16 94 008 A (AKAD WISSENSCHAFTEN DDR)</p> <p>11 mars 1971 (1971-03-11)</p> <p>exemple 1</p> <p>tableau I</p> <p>-----</p>	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

de Internationale No

PCT/FR 01/04066

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4689085	A	25-08-1987	CA 1288544 A1	03-09-1991
			EP 0255227 A2	03-02-1988
			JP 1006036 A	10-01-1989
			US RE34675 E	26-07-1994
WO 9411318	A	26-05-1994	CN 1088231 A	22-06-1994
			EP 0620805 A1	26-10-1994
			JP 7503229 T	06-04-1995
			WO 9411318 A1	26-05-1994
DE 1694008	A	11-03-1971	DE 1694008 A1	11-03-1971